BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

BIBROMBERNSTEINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HENRY WAGNER

AUS SAN FRANCISCO, CALIFORNIA U. S. A.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN

1881.

Seinem lieben Vater

aus

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Bibrombernsteinsäure.

Die Bibrombernsteinsäure wurde zuerst von Kekule[1]) dargestellt: einerseits aus der Fumarsäure durch Einwirkung von Brom bei der Temperatur des Wasserbades, andererseits auch aus der Bernsteinsäure selbst durch Einwirkung von Brom und Wasser in eingeschmolzenen Röhren bei 150—180° C.

Auf einem anderen Wege gelangten Perkin und Duppa[2]) zur Bibrombernsteinsäure: dieselben liessen nämlich Brom auf Succinylchlorid einwirken bei 120—130° C. und erhielten hierbei Dibromsuccinylchlorid, welches durch längeres Schütteln mit Wasser in die betreffende Säure umgesetzt wird.

Claus in Gemeinschaft mit Callies[3]) und Helpenstein[4]) führten alle drei Methoden aus und erhielten die beste Ausbeute bei der Bromirung der Bernsteinsäure in zugeschmolzenem Rohre, welchen Weg ich auch zur Darstellung dieser Säure einschlug, und deren Ausführung ich in kurzen Worten anführen will.

10 Grm. Bernsteinsäure, 10 Cbcm. Brom und 10 Cbcm. Wasser werden in zugeschmolzenen Röhren, die mit

---

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. 117. 123 und Ann. der Chem. u. Pharm. Suppl. 13. 1. 131.

[2]) Ann. der Chem. u. Pharm. 112. 180.

[3]) Inaug.-Dissertation. Freiburg 1878.

[4]) Inaug.-Dissertation. Freiburg 1879.

Drahtnetzen umwickelt sind (um möglichst gleichmässige Einwirkung der Wärme zu erzielen), 2 bis 3 Stunden auf 150—160° C. im Explosionsofen erhitzt.

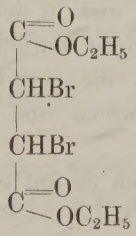
Durch Behandeln des Inhalts der Röhren mit kaltem Wasser bleibt die Bibrombernsteinsäure ungelöst.

Dieselbe wird dann zur weiteren Reinigung mehrmals durch heisses Wasser umkrystallisirt.

Hierbei scheidet sich die Säure in wohlausgebildeten, farblosen Krystallen aus, die sich bei 230° C. zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

Neutraler und saurer Bibrombernsteinsäure-äthylester.

Den „neutralen“ Ester:



erhält man nach der von Kekule[1]) angegebenen Methode durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf die, in absolutem Alkohol aufgelöste Säure, und zwar hat man solange Salzsäure einzuleiten, bis die alkoholische Lösung nichts mehr davon aufzunehmen vermag.

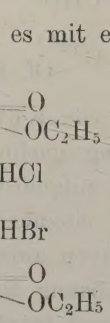
Diese gesättigte Lösung lässt man nun 24 Stunden in der Wärme stehen und trägt sie dann unter starkem Umrühren in kaltes Wasser ein. Hierbei fällt der Aether sogleich in weissen, feinen Prismen aus, die sich bald am Boden des Gefässes absetzen.

Unter Umständen scheidet sich der Ester jedoch anfangs in Form eines schweren, gelblichen Oeles aus, welches aber bald zu einer krystallischen Masse erstarrt. Vermittelst Umkrystallisiren aus heissem Alkohol (90%) erhält man den Aether in sehr schönen, farblosen Kry-

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Supp. Bd. 1. 388.

stallen von prismatischer Form und dem Schmelzpunkt 59° C. (uncorr.). Da die Ausbeute an Ester immer verhältnissmässig eine geringe war, so wurde nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Esters die saure Lösung eingedampft: theils beim Erkalten, theils beim Stehen schied sich eine neue Krystallisation aus: eine Beobachtung, welche schon früher von Helpenstein[1]) gemacht wurde, der auch den Schmelzpunkt der Krystalle zu 275° C. (uncorr.) bestimmte. Zunächst überzeugte ich mich davon, dass diese Krystalle eine neue, homogene Substanz repräsentiren; und in der That wurden bei wiederholtem Umkrystallisiren sowohl aus heissem Wasser, wie auch aus Alkohol die einzelnen Fractionen immer wieder in denselben Formen und mit dem gleichen Zersetzungspunkt erhalten.

Anfangs glaubte ich es mit einem „Chlorbrombernsteinsäureäthylester“



zu thun zu haben, der aus intermediär-gebildeten Bromfumarsäureester durch Addition von Salzsäure entstanden wäre.

Durch eine qualitative Analyse wurde jedoch nachgewiesen, dass kein Chlor, sondern nur Brom in diesem Körper vorhanden ist.

Bei der Analyse der durch wiederholte Krystallisation gereinigten und im Exsiccator über Schwefelsäure gut getrockneten Krystalle wurden folgende Resultate erhalten:

---

[1]) Inaug.-Dissertation. Freiburg 1879.

1. Analyse.

0,1802 Gr. Substanz ergaben (beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale):

0,1582 Gr. CO_2 = 0,0431 Gr. C = 23,92% C und

0,0511 Gr. H_2O = 0,0057 Gr. H = 3,16% H.

2. Analyse.

0,2013 Gr. Substanz lieferten:

0,1734 Gr. CO_2 = 0,0472 Gr. C = 23,44% C und

0,0384 Gr. H_2O = 0,0043 Gr. H = 2,11% H.

Bei einer dritten Verbrennung, die wesentlich zur Wasserstoffbestimmung benützt wurde, wurde 2,63% H. erhalten.

Zur „Brombestimmung" nach der Carius'schen Methode wurde:

0,7761 Gr. Substanz verwandt und 0,9612 Gr. BrAg = 0,4090 Gr. Br = 52,69% Br

erhalten.

Diese Daten führen zu der Formel:

$C_6H_8Br_2O_4$.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C_6 = 23,68%	23,92%	23,44%	—
H_8 = 2,63 „	3,16 „	2,11 „	2,62%
Br_2 = 52,66 „	52,69 „	—	—
O_4 = 21,05 „	—	—	—
99,99%			

Kann es demnach kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Verbindung der

„saure Aethylester der Bibrombernsteinsäure"

ist, so habe ich es doch nicht für überflüssig gehalten, auch die anderen Eigenschaften dieses Aethers, wie auch die Salze desselben näher zu untersuchen.

Dieser saure Aether löst sich leicht in heissem Wasser auf, sowie auch in Alkohol und in Aether und wird

aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Tafeln krystallisirt erhalten.

Da derselbe als ein Produkt, erhalten durch unvollständiges Aetherificiren der Bibrombernsteinsäure, anzusehen ist, so wurde der saure Ester, um ihn in die neutrale Verbindung überzuführen, mit der doppelten Menge Alkohol, welcher mit Salzsäuregas gesättigt war, in eine Röhre eingeschmolzen und diese im Wasserbade 3—4 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre war nur ein schwacher Druck beim Oeffnen derselben vorhanden. Beim Erwärmen des Inhaltes destillirte eine reichliche Menge von Chloräthyl ab und beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser schieden sich gelbe Oeltropfen aus, die nach kurzer Zeit unter weiterer Abgabe von Chloräthyl erstarrten. Durch Umkrystallisiren des Produktes wurden die oben beschriebenen Krystalle des neutralen Bibrombernsteinsäureäthyläthers mit dem constanten Schmelzpunkt 59° C. (uncorr.) erhalten.

Aus diesen Daten ersehen wir, dass das Aetherificiren der Bibrombernsteinsäure in offenen Gefässen kein vollständiges ist, indem nebenbei der saure Ester sich bildet. In verschlossenen Gefässen jedoch bei der Temperatur des Wasserbades längere Zeit hindurch erhitzt wird fast alle Säure in den betreffenden Ester übergeführt.

Von dem soeben beschriebenen sauren Bibrombernsteinsäureäthylester wurden folgende „Salze“ dargestellt.

I. Kaliumsalz

$$\begin{array}{l} CHBr - COOK \\ | \\ CHBr - COOC_2H_5 + 1\,^1/_2\,H_2O \end{array}$$

erhält man am besten durch Zusammenbringen des sauren Esters mit einer genau berechneten, zur Neutralisation nicht ganz ausreichenden Menge Aetzkali; beide in Alkohol gelöst.

Alsbald fällt das Kaliumsalz in Gestalt einer feinen weissen, voluminösen Masse aus; dasselbe ist in Wasser leicht löslich und wird beim Eindunsten der wässrigen Lösung in Gestalt von feinen, flockigen Krystallen, welche farrenkräuterartig gruppirt sind, erhalten.

Die Kaliumbestimmung wurde durch Abglühen mit Schwefelsäure ausgeführt und ergab folgende Resultate:

a) 0,4106 Gr. bei 110° C. getrocknete Substanz gaben 0,1092 Gr. K_2SO_4, entspr. 0,0489 Gr. K = 11,91% K.

b) 0,2311 Gr. bei 115° C. getrocknete Substanz gaben: 0,0591 Gr. K_2SO_4, entspr. 0,0264 Gr. = 11,42% K.

Berechnet für:	Gefunden
$KC_2H_5 . C_4H_2Br_2O_4$	im Mittel:
11,40% K.	11,66% K.

Bei der Bestimmung des Krystallwassers verloren:

a) 1,8563 Gr. des lufttrockenen Salzes beim Erhitzen auf 110° C. 0,1274 Gr. H_2O = 6,86% H_2O;

b) 1,0072 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 115° C. 0,0750 Gr. H_2O = 7,44% H_2O;

und dieses entspricht $1^1/_2$ Mol. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$KC_2H_5 . C_4H_2Br_2O_4 + 1^1/_2H_2O$	7,44% H_2O.
7,32% H_2O	6,86% H_2O.

II. Natriumsalz

$$\begin{matrix} CHBr - COONa \\ | \\ CHBr - COOC_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$

wurde auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz durch Fällung der alkoholischen Lösung der Aethersäure mit alko-

holischer Natronlauge dargestellt. Die hierbei in Form eines voluminösen Niederschlags erhaltene Krystallmasse wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Eindunsten der Lösung in baumförmig verstrickten Nadeln aus.

Die Natriumbestimmung wurde auch durch Abglühen mit Schwefelsäure ausgeführt und lieferte folgendes Resultat:

0,2568 Gr. der bei 112° C. getrockneten Substanz gaben:

0,0620 Gr. Na_2SO_4 entsprechend 0,0201 Gr. Na = 7,83% Na.

Berechnet für:	Gefunden:
$NaC_2H_5 . C_4H_2Br_2O_4$	
7,06% Na.	7,83% Na.

Die Bestimmung des Krystallwassers ergab folgende Zahlen:

a) 0,7671 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 112° C. 0,0876 Gr. H_2O = 11,42% H_2O.

b) 1,2431 Gr. desselben Salzes verloren bei einer Temperatur von 120° C. 0,1250 Gr. H_2O = 10,05% H_2O und dieses entspricht 2 Mol. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$NaC_2H_5 . C_4H_2Br_2O_4 + 2\,H_2O$	11,42% H_2O
9,9% H_2O	10,05% H_2O.

III. Silbersalz

$$\begin{matrix} CHBr - COOAg \\ | \\ CHBr - COOC_2H_5 \end{matrix} + 1\tfrac{1}{2}H_2O$$

aus dem Kaliumsalze dargestellt durch Fällen mit Silbernitrat. Hierbei scheidet es sich in kleinen, weissen Kryställchen aus, die sich in verdünnter Salpetersäure vollständig klar auflösen; beim Kochen dieser salpetersauren Lösung tritt eine Trübung ein, indem Bromsilber sich abscheidet. Beim schnellen Aufkochen des Salzes mit vielem Wasser löst es sich momentan klar auf, erleidet aber, namentlich beim fortgesetzten Kochen eine Zersetzung, indem die Flüssigkeit durch sich ausscheidendes Bromsilber getrübt wird.

Zur Silberbestimmung wurde das entwässerte Salz in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht und das reduzirte Silber als solches gewogen:

a) 0,5652 Gr. entwässerte Substanz gaben 0,1426 Gr. Ag = 25,23% Ag.

b) 0,2324 Gr. desselben Salzes gaben 0,0601 Gr. Ag = 25,86% Ag.

Berechnet für:	Gefunden:
$AgC_2H_5 . C_4H_2Br_2O_4$	25,23% Ag
26,27% Ag	25,86% Ag.

Die Krystallwasserbestimmung ergab folgende Resultate:

a) 0,6029 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 112° C. 0,0347 Gr. H_2O = 5,77% H_2O.

b) 1,1234 desselben Salzes verloren beim Erhitzen auf 117° C. 0,0684 Gr. H_2O = 6,09% H_2O

und dieses entspricht $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$AgC_2H_5 . C_4H_2Br_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$	5,77% H_2O
6,16% H_2O	6,09% H_2O.

Von „anderen“ Salzen, von welchen weitere Analysen auszuführen mir unnöthig erschien, ist zunächst das

Bariumsalz

zu erwähnen; dasselbe ist in Wasser löslich; wenigstens gibt die concentrirte Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbarium keinen Niederschlag.

Ebenso verhält sich das

Calciumsalz.

Mit „Eisenchlorid“ entsteht in den neutralen Salzlösungen ein fleischrother Niederschlag eines

Eisensalzes,

der auch beim Kochen mit vielem Wasser sich nicht auflöst.

Beim Kochen mit „Aetzbaryt“ erleidet das Kalisalz keine sichtbare Veränderung.

Bei dem Versuch, das

Ammoniumsalz

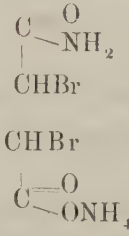
darzustellen durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des sauren Esters schied sich ein weisser, feinkörniger Niederschlag aus. Nachdem derselbe mit Alkohol öfters ausgewaschen und getrocknet worden war, wurde eine Ammoniakbestimmung nach der von Will und Varrentrapp angegebenen Methode ausgeführt und folgendes Resultat erhalten:

> 0,3076 Gr. getrocknete Substanz ergaben 0,1838 Gr. Pt entsprechend 8,45% N.

Dies entspricht jedoch nicht dem Ammoniumsalz der Aetherbibrombernsteinsäure, sondern stimmt eher auf den Ammoniakgehalt des

Bibromsuccinaminsauren Ammoniumsalzes,

denn es verlangt die Formel der Verbindung, welcher folgende Structur zukommt:



9,5% N.

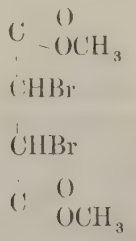
Somit scheint sich die Einwirkung des Ammoniaks beim Einleiten in die alkoholische Lösung des Aethers nicht nur auf die Neutralisation der Säure zu beschränken, sondern es tritt gleichzeitig eine Ersetzung der Oxyäthylgruppe durch NH_2 ein.

Dieses Salz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser auf und krystallisirt daraus in Eisblumen-ähnlichen Krystallgruppen.

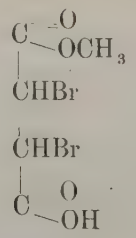
Bei Behandlung des in etwas Wasser aufgelösten Salzes mit Aether und Salzsäure wurde jedoch nicht wie gehofft die Bibromsuccinaminsäure erhalten, sondern die Einwirkung erstreckte sich weiter über die Zerlegung des Ammoniaksalzes auf die Amidgruppe und indem statt dieser die Hydroxylgruppe eingeführt wurde, resultirte die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure, die sich leicht durch Schmelzpunkt und ihre anderen physikalischen Eigenschaften constatiren liess.

Neutraler und saurer Bibrombernsteinsäuremethylester.

Der „neutrale“ Bibrombernsteinsäuremethylester:



wurde desshalb dargestellt, um als Zwischenprodukt den „sauern“ Bibrombernsteinsäuremethylester



zu erhalten und hierauf beide saure Ester, den Methyl-, wie auch Aethylester miteinander zu vergleichen.

Hierbei wurde derselbe Weg eingeschlagen, wie bei der Darstellung der Aethylester, nur dass hier absoluter Methylalkohol, während dort absoluter Aethylalkohol angewandt wurde. Alle Erscheinungen, die bei der Darstellung der Aethylester beobachtet wurden, trafen auch

hier ein, so dass es unnöthig sein wird, dieselben zu wiederholen.

Die den Estern zukommenden Eigenschaften sind kurz im Folgenden zusammengestellt:

Der „**neutrale**“ Methylester krystallisirt in schön ausgebildeten, durchsichtigen Prismen, die beim Liegen bald ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit verlieren.

Bei seiner Darstellung macht sich vorübergehend ein penetranter, an Pfeffermünz erinnernder Geruch bemerkbar. Die Krystalle schmelzen bei 61,5° C.[1]) (incorr.) und sind in Methylalkohol, Weingeist, Aether etc. löslich, in Wasser unlöslich.

Der „**saure**“ Methylester krystallisirt in kleinen, durchsichtigen Krystallen, die mehr oder minder deutlich Würfel-Form zeigen und bei ungefähr 245° C. anfangen sich zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Alle anderen Eigenschaften theilt dieser Ester mit der ihm correspondirenden Aethylverbindung: so gelingt es vornehmlich auch hier leicht, ihn in den neutralen umzuwandeln durch Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in seine methylalkoholische Lösung. Von diesem sauern Bibrombernsteinsäuremethylester wurde zunächst das

Natriumsalz

dargestellt, indem seine alkoholische Lösung mit einer Auflösung der äquivalenten, berechneten Menge von Natrium in verdünntem Alkohol versetzt wurde. Dabei fällt das Salz als weisses, krystallinisches Pulver aus, das in Wasser sehr leicht löslich, erst beim vollständigen Eindunsten der wässrigen Lösung in langen, spiessförmi-

[1]) Nach Anschütz bei 61,5° — 62° C. (s. Berl. Berichte XII. 2282.)

gen Nadeln anschiesst. Die Natriumbestimmung, zu welcher das Salz durch Abglühen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

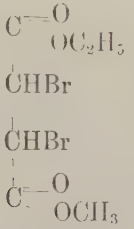
0,3476 Gr. bei 109° C. getrocknete Substanz gaben 0,0748 Gr. Na_2SO_4 entspr. 0,0242 Gr. Na = 6,96% Na.

Berechnet für:	
$NaCH_3 . C_4H_2Br_2O_4$	Gefunden:
7,05% Na.	6,96% Na.

Das aus Wasser krystallisirte Salz enthält 4 Mol. Krystallwasser, wie folgende Bestimmung zeigt:

1,5138 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei 109° C. 0,3098 Gr. H_2O entsprechend 20,47% H_2O, während die Formel $NaCH_3 . C_4H_2Br_2O_4 + 4\,H_2O$ 18,8% H_2O verlangt.

Bibrombernsteinsäuremethyläthylester.

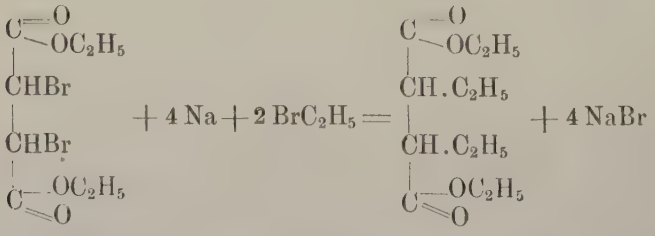


Dieser gemischte Aether wurde aus dem sauern Aethylester durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in dessen methylalkoholische Lösung dargestellt.

Die in der gewöhnlichen Weise erhaltenen Krystalle dieses gemischten Esters unterscheiden sich von den Formen der einfachen Ester wesentlich dadurch, dass sie dimensionsreicher sind und einen höheren Glasglanz besitzen, den sie auch nach längerem Aufbewahren nicht verlieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 62,5° C. (uncorr.)

Einwirkung von Natrium und Bromäthyl auf den neutralen Bibrombernsteinsäureäthylester.

Es lag in der Absicht hier bei der Einwirkung von Natrium auf den neutralen Ester die zwei Bromatome unter Abscheidung von Brommatrium aus demselben zu eleminiren und hierfür 2 Aethylgruppen aus zwei Molekülen Bromäthyl einzuführen, also den Ester der Diäthylbernsteinsäure darzustellen, wie es durch folgende Gleichung versinnlicht wird:



Und zwar würde man voraussichtlich zu derselben Diäthylbernsteinsäure gelangen müssen, welche Hell[1]) aus der α-Brombuttersäure durch Behandeln ihres Aethers mit Silber erhalten hat. In einem ersten Versuch wurden 23 Gr. des wasserfreien Bibrombernsteinsäureäthylester's aufgelöst in einer genügenden Menge wasser- wie auch alkohol-freien Aether; darauf 2 Mol. Bromäthyl zugegossen und 4 Atome reines Natrium in feingeschnittenen, metallglänzenden Stückchen nach und nach eingetragen.

[1]) Berliner Berichte VI. 28.

In der Kälte tritt keine Reaktion ein; desshalb wurde die Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ununterbrochen 14 Stunden lang erhitzt.

Dabei tritt entschieden Umsetzung ein, und um etwa entstehende leicht-flüchtige Produkte am Entweichen zu verhindern und um gleichzeitig die etwaige Entwickelung eines Gases sicher beobachten zu können, war an dem oberen Ende des Kühlers eine Quecksilbersperre angebracht. — Die Lösung hatte eine dunkelbraune Farbe angenommen und entschieden war der grösste Theil des Natriums zur Reaktion gekommen, insofern die einzelnen Stückchen sehr verkleinert und mit einer brüchigen, braunen Schicht überzogen waren, von welcher ausserdem nicht unbedeutende Mengen in Form abgeschuppter Lamellen theils in der Flüssigkeit schwammen, theils auf dem Boden lagen. Die von diesen Ausscheidungen, die im Wesentlichen Bromnatrium sind, abfiltrirte, fast farblose, ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten auf dem Wasserbade nur geringe Mengen des unveränderten Esters: und als der braune Bromnatrium-Rückstand nochmals mit Aether ausgekocht war, führte auch diese Lösung wieder zum angewandten Bibrombernsteinsäureäthylester.

Doch war im Ganzen die Menge des wieder gewonnenen, also nicht zur Reaktion gekommenen Esters eine verhältnissmässig geringe.

Durch weiteres Behandeln des braunen Rückstandes mit gewöhnlichem Alkohol konnte nach und nach Alles in Lösung gebracht werden; und beim Concentriren dieser alkoholischen Lösung schied sich Bromnatrium aus, das auch in weiteren Mengen nach längerem Stehen der concentrirten Lösung erhalten wurde.

Bei weiterem Eindampfen wurde die Masse immer dickflüssiger, bis zuletzt eine braune, syrupartige Schmiere erhalten wurde, welche mit allen möglichen, geeignet er-

scheinenden Lösungsmitteln behandelt, stets wieder dieselbe unhandliche Masse lieferte.

In der Hoffnung, aus dieser Masse, die doch zunächst als ein Ester anzusprechen ist, vielleicht die ihm zu Grunde liegende Säure besser und leichter rein erhalten zu können, wurde dieselbe durch Behandlung mit Kalilauge einer Verseifung unterworfen und das Verseifungsprodukt sodann mit Schwefelsäure und Aether behandelt. Doch auch hier wurde eine braune, zähe Masse erhalten, welche zur weiteren Untersuchung nicht einladen konnte.

Endlich schien es mir angezeigt, den Versuch der Einwirkung von Natrium auf den Bibrombernsteinsäureäthylester ohne Gegenwart von Bromäthyl auszuführen:

Bibrombernsteinsäureäthylester wurde in absolutem Aether gelöst und Stückchen blanken Natrium's in diese Lösung eingetragen: die Reaktion verläuft ganz analog der bei Gegenwart von Bromäthyl ausgeführten. Aus der ätherischen Lösung, wie aus den weiteren Ausschüttelungsprodukten mit Aether werden nur braune, schmierige Massen und diese nur in geringer Menge erhalten. Als in Aether unlöslich bleibt neben Brommatrium noch ein organisches Natriumsalz zurück, das also durch tiefergehende Einwirkung des Natriums entstanden ist und aus diesem gelingt es auch nach dem Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Aether eine offenbar krystallisirende Säure zu erhalten. Ich habe dieselbe noch nicht in ganz reinem Zustand erhalten (sie ist stets von einer nur schwer zu entfernenden, syrupösen Substanz begleitet), hege aber keinen Zweifel, dass sie nichts Anderes als Bernsteinsäure sein wird.

Daher sah ich mich veranlasst, diesen Versuch ohne Erlangung eines positiven Resultates fallen zu lassen. und führte auf Anrathen des Herrn Prof. Claus folgenden Versuch aus:

Einwirkung von Bromäthyl und Zink auf den Bibrombernsteinsäureäthylester.

Von dem Bibrombernsteinsäureäthylester wurden 30,5 Gramm durch Schmelzen und Erkaltenlassen im Exsiccator entwässert und darauf in der Weise zur Anwendung gebracht, dass man die soeben erwähnte Menge Ester in einem Ueberschuss von wasserfreiem Bromäthyl auflöste und dann eine überschüssige Menge feingedrehter Zinkspähne hinzusetzte. In der Kälte tritt bei Anwendung von neuen Zinkspähnen keine Einwirkung ein; allein es genügt, eine geringe Quantität von Zinkstaub in die Flüssigkeit hineinzuwerfen, um unter wallendem Aufsieden eine lebhafte Reaktion hervorzurufen. Wendet man schon einmal gebrauchte Zinkfeile an, die oberflächlich angeätzt ist, und daher keinen Metallglanz mehr besitzt, so beginnt auch ohne Zusatz von Zinkstaub die Einwirkung schon von selbst. Da in beiden Fällen die Reaktion immer stürmischer wird, so scheint es nöthig, nach dem Eintritt derselben, das Gefäss durch Eintauchen in kaltes Wasser abzukühlen. Zugleich war an dem, mit einem aufrechtstehenden Kühler verbundenen Operationsgefäss wieder eine Quecksilbersperre angebracht, um den Verlauf des Processes, namentlich in Betreff der Bildung von gasförmigen Produkten, genauer verfolgen zu können.

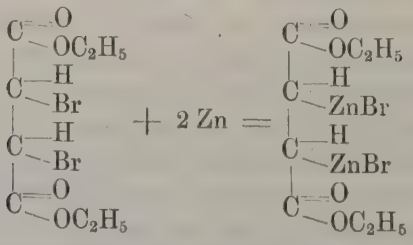
Gase entwickelten sich nicht und nach ungefähr einer Stunde war das Gefäss vollständig abgekühlt, so dass nun, um die Umsetzung sicher zu Ende zu führen, noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt werden musste.

Auf der evident sehr wesentlich angegriffenen Zinkfeile hatte sich eine geringe Menge einer syrupösen, grünlichen Masse angesammelt, während oberhalb der Flüssigkeits-Oberfläche an der Glaswandung des Gefässes eine dünne weisse Haut, die später leicht als Bromzink erkannt wurde, angesetzt hatte. Die Lösung, die ziemlich dünnflüssig und nur sehr schwach gelb gefärbt war, roch stark nach Bromäthyl und als man dieses abdestillirt hatte, so hinterblieb eine hellgelbe, dickflüssige, syrupartige Masse, die beim Stehen an der Luft oder beim Zusammenbringen mit Wasser weisse, wolkige Ausscheidungen lieferte, sich also offenbar als organometallische Zinkverbindung dokumentirte.

Im Wesentlichen scheint das Bromäthyl an der ganzen Reaktion kaum, oder wenigstens nur in untergeordnetem Grad Theil genommen zu haben und nach vorläufigen Analysen dürfte es kaum zweifelhaft sein, dass das so erhaltene Produkt der Reaktion nichts Anderes, als der zu erwartende

Zincobibrombernsteinsäureäthylester

ist: entstanden durch Einschiebung von Zinkatomen zwischen Brom und Kohlenstoff des Bibrombernsteinsäureesters, entsprechend der folgenden Formel:



Ich führe zunächst nur die folgende Brombestimmung an:

1,1146 Gr. bei 104° C. getrocknete Substanz gaben nach der Carius'schen Methode:

0,9001 Gr. BrAg = 0,3830 Gr. Br = 34,35% Br, während die obige Formel 34,78% Br verlangt

Schmilzt man diesen Ester mit Bromäthyl in Röhren ein und erhitzt dieselben im Salzbade etwa auf 105° C., so scheint auch da in sehr geringem Grade eine Umsetzung zu erfolgen: allerdings scheiden sich nach mehrstündigem Erhitzen Spuren von Bromzink ab. Beim Erhitzen der Röhren auf höhere Temperatur werden diese Ausscheidungen bedeutender und ich glaube, dass hiermit der Weg gefunden ist, um zu dem gewünschten Ester der Diäthylbernsteinsäure zu gelangen.

Leider habe ich diese Reaktionen nicht weiter verfolgen können, und dieselben Herrn Tenner auf Wunsch des Herrn Professor Claus zur weiteren Fortsetzung übergeben.

Nur das Eine möchte ich von meinen Versuchen noch erwähnen, dass wenn man den Zinco-Ester mit Wasser erwärmt, eine leichtbewegliche Aetherschicht auf der wässrigen Lösung von Bromzink sich abscheidet, die nach dem Abheben derselben bei der Destillation zwischen 150—200° C. übergeht und im Wesentlichen aus

Weinsteinsäureäthylester

zu bestehen scheint. In ganz reinem Zustand habe ich diesen Aether freilich auch nicht erhalten, doch immerhin so, dass die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen annähernd für die Berechnung des Weinsteinsäureesters stimmen. Auch mit dieser Reaktion ist Herr Tenner im Augenblick beschäftigt, sie namentlich quantitativ weiter zu untersuchen.

Einwirkung von „Anilin“ auf den „neutralen Bibrombernsteinsäureäthylester.“

Es war bei dieser Reaktion in's Auge gefasst, den einwerthigen Anilinrest ($C_6H_5 . NH$) jeweils an Stelle eines Bromatomes des Bibrombernsteinsäureesters einzuführen unter gleichzeitiger Bildung von bromwasserstoffsaurem Anilin.

Zur Ausführung dieser Reaktion werden vier Theile reines bei 181° C. siedendes Anilin mit einem Theil Ester in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler zur Einwirkung gebracht.

Es wurde 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Lösung sich etwas dunkler färbte.

Zur Untersuchung, ob die Einwirkung des Anilins auf die beiden Bromatome des Esters schon stattgefunden habe und ungefähr in welchem Grade, wurde die mit etwas Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Silberlösung versetzt; alsbald schied sich sehr viel Bromsilber aus — ein Zeichen, dass Einwirkung stattgefunden hatte.

Die alkoholische Lösung wurde in zwei Theile getheilt.

Der eine Theil wurde auf dem Wasserbade bis zur starken Concentration eingedampft:

Nach kurzer Zeit hatten sich aus dieser Lösung feine weisse Nadeln neben dünnen Blättchen ausgeschieden.

Diese verschiedenartigen Krystalle ballten sich alsbald zu einer Krystallmasse zusammen, aus welcher vermittelst starkem Aether jene weisse, nadelförmigen Kry-

stalle ausgezogen wurden, währenddem der Rückstand eine zum grössten Theil in Wasser lösliche Krystallmenge bildete, welche als bromwasserstoffsaures Anilin sich erwies.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schieden sich wieder die feinen Krystallnadeln aus, die zuerst allerdings dunkel gefärbt erschienen, aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren schnee-weiss erhalten wurden.

Diese Krystalle schmelzen nicht unzersetzt, sondern erleiden bei 145° C. eine Zersetzung. Bei der Untersuchung derselben auf Brom erwiesen sie sich als bromfrei: Sie sind unlöslich in kaltem und in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

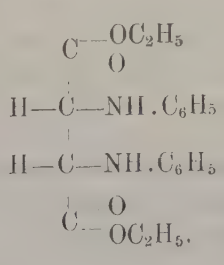
Die über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknete Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

0,2136 Gr. trockne Substanz ergaben:

0,5240 Gr. CO_2 = 0,1429 Gr. C = 66,85% C.
0,1302 Gr. H_2O = 0,0144 Gr. H = 6,77% H.

Bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung gaben 0,2001 Gr. Substanz 20,1$^{\text{ccm.}}$ Stickstoff bei einem Barometerstand von 757$^{\text{mm.}}$ und 16° C., entsprechend 0,0153 Gr. N = 7,65% N.

Diese Zahlen führen zu der Formel des Dianilidobernsteinsäureester's



Berechnet auf $C_{20}O_4H_{24}N_2$:		Gefunden:	
67,41%	C.	66,85%	C.
6,74 „	H.	6,77 „	H.
7,87 „	N.	7,65 „	N.
17,98 „	O.	— „	O.
100,00.			

Der andere Theil der alkoholischen Lösung, von der vorhin die Rede war, wurde mehrere Wochen stehen gelassen, in der Absicht, auf diese Weise etwas ausgeprägtere Krystalle zu erhalten. Bald hatten sich am Boden des Gefässes prismatische Krystalle stalagmitenförmig abgeschieden.

Bei der Untersuchung, ob in diesen Krystallaggregaten neben Anilidoester noch etwas bromwasserstoffsaures Anilin vorhanden wäre, wurde von letzterem sehr wenig vorgefunden, so dass angenommen werden musste, dass in der überstehenden wasserhaltigen alkoholischen Lösung dasselbe sich befinden müsse; und in der That wurden nach Abdampfen dieser wässrig-alkoholischen Lösung feine grünlichgraue Schuppen von bromwasserstoffsaurem Anilin vorgefunden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der prismatischen Krystalle des Anilid-Esters aus Aether zeigten diese Krystalle den gleichen Zersetzungspunkt, wie oben angegeben, nämlich 145° C.

Eine Elementaranalyse, sowie eine Stickstoffbestimmung der, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigten, Substanz ergaben die nämlichen Resultate, wie oben angegeben.

0,4121 Gr. lufttrockene Substanz gaben:

1,0251 Gr. CO_2 = 0,2795 Gr. C = 67,82% C.
0,2842 Gr. HO = 0,0316 Gr. H = 7,67% H.

Bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,1763 Gr. Substanz gaben 16,7$^{ccm.}$ Stickstoff bei einem Barometerstand von 765$^{mm.}$ und 14° C., entsprechend 0,01355 Gr. N = 7,69% N.

Berechnet auf $C_{20}O_4H_{24}N_2$:	Gefunden:
67,41% C.	67,82% C.
6,74 „ H.	7,67 „ H.
7,87 „ N.	7,69 „ N.
— „ O.	— „ O.

Es verläuft demnach die Reaktion mit alkoholischem Anilin genau wie die mit Ammoniak (vgl. Claus und Helpenstein[1]).

Dieser Anilidester wurde auch erhalten bei Einwirkung des Bibrombernsteinsäureesters „direkt“ auf Anilin:

Der letztere Ester löste sich sogleich in dem etwas im Ueberschuss angewandten Anilin auf; nach zweistündigem Kochen dieser Lösung an einem Rückflusskühler auf einem Luftbade, wurde dieselbe consistenter und die Farbe derselben war dunkler geworden. Nach unterbrochenem Erhitzen und kurzem Stehen erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei: Aus dieser krystallinischen Breimasse wurde auf demselben Wege, wie oben beschrieben, der Dianilidobernsteinsäureäthylester mittelst Aether in den feinen, schneeweissen, prismatischen Krystallen erhalten. Dieselben zeigen alle Eigenschaften wie die, welche auf die andere Art erhalten worden waren:

sie zersetzen sich bei 145° C. ohne vorher zu schmelzen, sie sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether.

Da die Ausbeute an diesem Dianilidoester eine verhältnissmässig gute ist, so wurde eine grössere Menge hiervon

[1]) Berichte der chem. Gesellschaft XIV. 620.

dargestellt, um eine Verseifung vornehmen zu können. Eine abgewogene Menge Ester wurde in kochendem Alkohol aufgelöst und mit der berechneten, in alkoholischer Lösung befindlichen Natronmenge zusammengebracht. Erst nach und nach fiel das Natriumsalz der Dianilidobernsteinsäure aus. Nachdem dieses Salz aus Wasser, in welchem es sehr leicht löslich ist, nochmals umkrystallisirt worden war, wurde es in baumförmig-verästelten Nadeln erhalten.

Die Krystallwasserbestimmung lieferte folgende Zahlen:

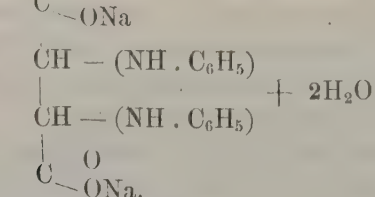
0,2302 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 107° C. 0,0208 Gr. H_2O, entsprechend 9,03% H_2O, während die Berechnung für 2 Mol. H_2O 9,84% H_2O verlangt.

Die Natriumbestimmung, welche als Natriumsulfat durch Abglühen mit Schwefelsäure ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

0,1056 Gr. wasserfreie Substanz gaben 0,0422 Gr. Na_2SO_4 entsprechend 0,0137 Gr. Na = 12,97% Na.

Gefunden:	Verlangt:
12,97% Na.	13,37% Na.

Somit ist die Formel für das Natriumsalz der Dianilidobernsteinsäure folgende:



Sodann erhielt ich die freie:

Dianilidobernsteinsäure

aus dem soeben besprochenen Natriumsalze durch Behandeln desselben mit Aether und verdünnter Schwefelsäure;

nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt diese Säure in farblosen Prismen, die am Ende lanzenförmig zugespitzt und zu Aggregaten, welche von einem concentrischen Punkte ausgehen, mit einander vereinigt sind.

Diese Säure zersetzt sich bei 204° C. ohne vorher zu schmelzen und ist in heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Beim Stehen ihrer Lösungen, sowie der festen Substanz an der Luft röthet sie sich.

Versuche zur Darstellung des Dianilidobernsteinsäure-dianilid's.

Wie das Diamidobernsteinsäurediamid [1]) durch Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf den Diamidobernsteinsäureäthylester im zugeschmolzenen Rohre bei circa 105° C. erhalten wurde, so wurden auch hier Versuche angestellt, um durch Einwirkung von Anilin auf den Dianilidobernsteinsäureäthylester das „Dianilid" der entsprechenden Säure zu erhalten und zwar wurden folgende zwei Versuche unternommen:

I. Versuch.

Es wurde eine bestimmte Menge des Esters mit einer etwas im Ueberschuss angewandten Menge frisch destillirten Anilin's in alkoholischer Lösung im zugeschmolzenen Rohre bei Wasserbadtemperatur anfangs vier Stunden, hernach zehn Stunden ununterbrochen erhitzt. Aus der etwas gelblich gefärbten Lösung schieden sich beim Erkalten der Röhre feine, prismatische Krystalle aus und setzten sich am Boden der Röhre ab. Beim öffnen derselben war kein Druck vorhanden. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten denselben Zersetzungspunkt, wie der Dianilidobernsteinsäureäthylester und somit war erwiesen, dass keine Reaktion eingetreten war, da die erhaltene Substanz mit der angewandten identisch war.

Sodann führte ich den

II. Versuch

aus, indem ich auf den Ester „direct" eine überschüssige Menge von Anilin einwirken liess. Die Einwirkung sollte

[1]) vgl. „Claus u. Helpenstein" (Berl. Ber. XIV. 620).

im zugeschmolzenen Rohre bei ungefähr 185° C. vor sich gehen. Doch auch nach längerem Erhitzen im Explosionsofen bei der soeben erwähnten Temperatur trat wohl eine vollständige Auflösung des angewandten Esters und ein Dunkelwerden der Lösung ein, doch nachdem die Röhre geöffnet worden war, wobei kein Druck sich bemerkbar machte, schieden sich allmählig Krystalle ab, welche sich ihrem Zersetzungspunkte nach als den angewandten Ester zu erkennen gaben.

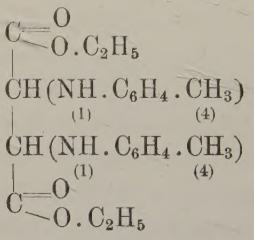
Da auch hier keine Reaktion eingetreten war, so unterblieb der Versuch, dieses Dianilid darzustellen.

Ein, dem „Dianilidobernsteinsäureäthylester“ correspondirender

„Diparatoluidobernsteinsäureäthylester“:

wurde auf ähnliche Weise erhalten; indem reines Paratoluidin auf den Bibrombernsteinsäureäthylester, beide in alkoholischer Lösung befindlich, zur Einwirkung gebraucht wurde.

Dieser „Diparatoluidobernsteinsäureäthylester“, dessen Structurformel folgende ist:



stellt weisse, kleine, nadelförmige Krystalle dar, welche bei 155,5° C. sich zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Der Zersetzungspunkt liegt also hier bei diesem Aether um 10,5 Grad höher, als der des entsprechenden Dianilidobernsteinsäureäthylesters.

Die Lösungsverhältnisse und die anderen Eigenschaften sind analog denen, die wir bei dem vorhin besprochenen Ester kennen gelernt haben.

Die in Vorstehendem beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Claus ausgeführt worden.

Am Schlusse meiner Arbeit sei es mir noch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. A. Claus und Herrn Hofrath Dr. L. v. Babo für die mir während meiner hiesigen Studien in so liebenswürdiger Weise ertheilten Unterweisungen meinen tiefgefühlten Dank zu sagen.

Freiburg i. B., Juni 1881.

Der Verfasser.